

明 細 書

光学用樹脂シート及び該光学用樹脂シートを含む液晶セル基板、液晶表示装置、画像表示装置用基板、画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、主として、液晶表示装置、有機エレクトロルミネッセンス表示装置等の光学用デバイス(画像表示装置)の基板として用いる光学用樹脂シート等に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置や有機エレクトロルミネッセンス表示装置等に於いては、ディスプレイの軽量化、薄型化、耐衝撃性向上の観点から、従来のガラス基板に代えて、プラスチック基板の採用が提案されている。

ところで、この種の基板としては低い熱膨張率が要求されるところ、プラスチック基板は、プラスチックがガラスに比して線膨張係数が高いことから、熱による収縮・膨張によって、例えば、電極形成時やカラーフィルター形成時等に、位置ズレが生じる等の問題を有している。

特に、近年、液晶表示装置に於いては、パッシブマトリクス駆動方式よりも表示品位に優れることからアクティブマトリクス駆動方式が種々採用されているが、このアクティブマトリクス駆動方式の液晶表示装置に於いては、パッシブマトリクス駆動方式よりも、特に低い熱膨張率が求められるため、上記の如き問題がより顕著となる。

また、プラスチック基板は、機械的強度が比較的低いという問題も有している。

[0003] これらの問題に対して、ガラスクロス等のガラス繊維に硬化前の樹脂液を含浸させてシート状に成形してなる樹脂シートであって、光学用デバイスの基板として用いる光学用樹脂シートが提案されている(下記特許文献1、2)。

[0004] 特許文献1:特開2003-50384号公報

[0005] 特許文献2:特開平11-2812号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記従来の光学用樹脂シートは、機械的強度や低熱膨張率という点

に於いては優れているものの、樹脂液の硬化収縮や成形後の樹脂硬化物の冷却収縮によりガラス繊維に応力複屈折が生じるため、基板として用いて例えば液晶セルを作製した場合には、黒表示状態に於いて斜め方向からの光洩れ(斜め方向から視認した際の光洩れ)が生じる等、画像表示装置に於いて表示品位を低下させるという問題が生じる。

[0007] そこで、本発明は、上記問題点に鑑み、低熱膨張率で機械的強度に優れつつ、例えば液晶表示装置等の画像表示装置の表示品位を優れたものとする光学用樹脂シート、特に、アクティブマトリクス用プラスチック基板として好適な光学用樹脂シートを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、下記手段により上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、ガラス繊維を含む樹脂硬化層を備え、該樹脂硬化層を構成する樹脂硬化物の弾性率に対するガラス繊維の弾性率の比率が25以上とされていることを特徴とする光学用樹脂シートを提供する。

本発明によれば、樹脂硬化層にガラス繊維が含まれることから、ガラス繊維を含まないものに比して、低熱膨張率で且つ機械的強度に優れたものとなる。

更に、樹脂硬化層を構成する樹脂硬化物の弾性率に対するガラス繊維の弾性率の比率が25以上であることから、例えば、液晶表示装置に適用した場合、黒表示状態での斜め方向からの光洩れを極めて少なくでき、該方向からの表示品位等を優れたものとする。

尚、本発明に於いて、樹脂硬化物及びガラス繊維の弾性率とは、粘弾性スペクトロメータ(レオメトリック社、ARES)で測定した25℃における貯蔵弾性率を意味する。

発明の効果

[0009] 以上のように、本発明の樹脂シートは、低熱膨張率で機械的強度に優れつつ、例えば、液晶表示装置に適用した場合には黒表示状態での斜め方向からの表示品位を優れたものとする等、画像表示装置の表示品位を優れたものとするという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]一実施形態の光学用樹脂シートを示す断面図。

[図2]他の実施形態の光学用樹脂シートを示す断面図。

符号の説明

[0011] 1・・・樹脂硬化層

2・・・ガラスクロス

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明の実施の形態について、図面を参照しつつ説明する。

図1は、本発明の好ましい一実施形態を示す断面図である。

図1に例示されるように、本発明の樹脂シート10は、ガラス繊維2を含む透明な樹脂硬化層1を備えている。

尚、図1に於いて、ガラス繊維は、製織等によりシート状の形態を成すガラスクロス2とされてなり、該ガラスクロス2が、該樹脂硬化層1に沿った状態（樹脂硬化層と平行な状態）で前記樹脂硬化物内に埋設された構成が示されている。

[0013] 本発明に於ける樹脂硬化層は、例えば、ガラス繊維間等に樹脂液を存在させ、硬化させることによって形成される。例えば、注型法、流延法、含浸法、塗工法等の従来公知の方法で、ガラス繊維間等に樹脂液を存在させた後、硬化させることによって形成できる。尚、硬化方法としては、硬化性樹脂を用いた場合は熱硬化、紫外線硬化、電子線硬化等の方法を単独で、もしくは組み合わせて採用することができる。但し、樹脂硬化層が耐熱性に優れるという観点から、硬化方法としては熱硬化が好ましい。

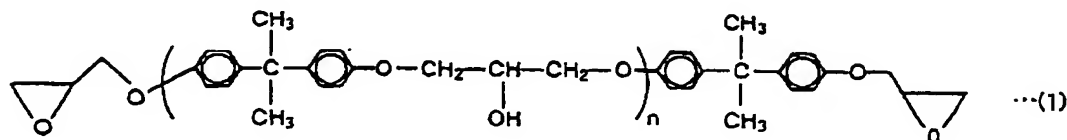
[0014] 前記樹脂液の樹脂成分としては、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂などの熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂などの硬化性樹脂を単独で又は混合して用いることができる。

これらの樹脂の中でも、硬化前の状態に於いて室温で液体状態となる硬化性樹脂、特に、エポキシ樹脂が好ましい。

[0015] エポキシ樹脂としては、従来公知のエポキシ樹脂を使用でき、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型及びこれらの水添加物等のビスフェノール型；フェノールノボラック型やクレゾールノボラック型等のノボラック型；トリグリシジルイソシアヌレート型やヒンダントイン型等の含窒素環型；脂環式型；脂肪族型；ナフタレン型；グリシジルエーテル型やビフェニル型等の低吸水性型；ジシクロペンタジエン型等のジシクロ型；エステル型；エーテルエステル型；およびこれらの変性型等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂の中でも、変色防止性等の観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が好ましい。尚、これらのエポキシ樹脂は1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。但し、耐熱性、強靱性及び低複屈折性などが優れたバランスで発揮されるという観点からは、前記ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂と前記脂環式エポキシ樹脂との組み合わせが好ましい。

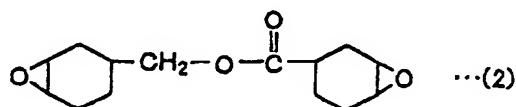
[0016] 前記ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、例えば、下記化学式(1)のものが挙げられる。尚、式中nは、例えば0～2である。

[化1]

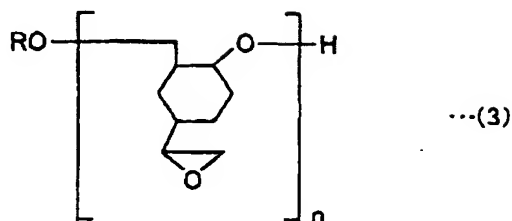


[0017] 前記脂環式エポキシ樹脂としては、例えば、下記化学式(2)で示される3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートや下記化学式(3)で示されるものが挙げられる。尚、下記化学式(3)において、nは1～20の整数であり、Rはアルキル基である。

[化2]

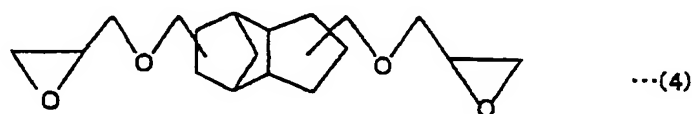


[化3]

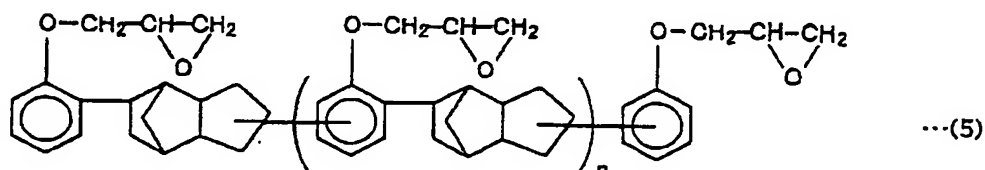


[0018] 前記ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂)としては、例えば、下記化学式(4)、(5)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。尚、下記化学式(5)に於いて、 n は1～3の整数である。

[化4]



[化5]



[0019] 上述したエポキシ樹脂の中でも、前記化学式(4)又は(5)で示されるエポキシ樹脂が特に好ましい。これらの樹脂を用いれば、樹脂シートの厚み方向位相差を小さい値に制御できるからである。このように、厚み方向位相差が小さいと、樹脂シートを液晶表示装置に使用した際に、黒表示における斜め方向からの光漏れが抑制され、表示特性がより一層向上する。

[0020] 前記エポキシ樹脂は、例えば、形成する樹脂シートの柔軟性や強度等を向上することから、エポキシ当量100～1000(g/eq)、軟化点120度以下であることが好ましく、より好ましくは、エポキシ当量150～500(g/eq)、軟化点80℃以下である。また、前記エポキシ樹脂は、常温(例えば、5～35℃)で且つ溶媒を含まない状態で液体

となるものであることが好ましい。

また、樹脂シートを形成する際に、展開性や塗工性に優れることから、塗工時の温度以下、特に常温において溶媒を含まずに液体状態を示す二液混合型のエポキシ樹脂が好ましい。

[0021] 前記樹脂硬化物を形成する樹脂液には、樹脂以外に、必要に応じて各種添加物が配合されていてもよい。

添加剤としては、例えば、硬化剤、硬化促進剤、老化防止剤、変性剤、界面活性剤、染料、顔料、変色防止剤、紫外線吸収剤、光開始剤等が挙げられる。

前記樹脂液中に於ける樹脂成分の割合は、通常、30～100重量%、好ましくは40～90重量%、より好ましくは40～80重量%である。尚、本明細書に於いて、樹脂液が溶媒を含む場合には、樹脂液中に於ける各成分の重量割合は、溶媒を除いた重量を総重量とした場合の重量割合を意味する。

[0022] 前記硬化剤としては、特に制限されないが、例えば、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等の有機酸系化合物類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、これらのアミンアダクト、メタフェニレンジアミン、ジアミンジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン酸等のアミン系化合物類等が挙げられる。これらの硬化剤は、何れか1種を用いてもよく又は2種以上を併用してもよい。

[0023] また、前述のような硬化剤の他に、例えば、ジシアンジアミド、ポリアミド等のアミド系化合物類、ジヒドラジット等のヒドラジド系化合物類、メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、エチルジミダゾール、イソプロピルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、フェニルイミダゾール、ウンデシルイミダゾール、ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物、メチルイミダゾリン、2-エチル-4-メチルイミダゾリン、エチルイミダゾリン、イソプロピルイミダゾリン、2, 4-ジメチルイミダゾリン、フェニルイミダゾリン、ウンデシルイミダゾリン、ヘプタデシルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン等のイミダゾリン系化合物類、フェノール系化合物類、ユリア系化合物類、ポリスルフィッド系化合物類等も挙げられる。

- [0024] 更に、酸無水物系化合物類等も前記硬化剤として使用できる。斯かる酸無水物系化合物類は、例えば、変色防止性等の点で好ましい。酸無水物系化合物として具体的には、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ナジック酸、無水グルタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルナジック酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ジクロロコハク酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、クロレンジック酸無水物等が挙げられる。これらの酸無水物系化合物の中でも、特に、無色系または淡黄色系であり、分子量が約140～約200のものが好ましく、例えば、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルナジック酸無水物等が挙げられる。
- [0025] 前記樹脂液の樹脂成分としてエポキシ樹脂を採用し且つ硬化剤として無水物系硬化剤を用いる場合、エポキシ樹脂と硬化剤との配合割合は、特に制限されるものではないが、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して、例えば、酸無水物当量を0.5～1.5当量となるように配合することが好ましく、更に好ましくは0.7～1.2当量である。前記酸無水物の配合量が0.5以上であれば、硬化後の色相がより一層優れ、1.5当量以下であれば、十分な耐湿性を保持することができる。尚、他の硬化剤を使用する場合や、2種類以上の硬化剤を併用する場合も、例えば、前述のような割合に準じて配合できる。
- [0026] 前記硬化促進剤としては、特に制限されないが、例えば、第三級アミン類、イミダゾール類、第四級アンモニウム塩類、第四級ホスホニウム塩類、有機金属塩類、リン化合物類、尿素系化合物類等が挙げられ、これらの中でも、特に第三級アミン類、イミダゾール類、第四級ホスホニウム塩類が好ましい。これらの硬化促進剤は、1種を用いてもよく2種以上を併用してもよい。
- [0027] 前記樹脂液中に於ける硬化促進剤の配合割合は、特に制限されず、用いる樹脂成分の種類等に応じて適宜決定される。例えば、エポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂100重量部に対して、硬化促進剤が、例えば0.05～7.0重量部であることが好ましく、0.2～3.0重量部がより好ましい。前記硬化促進剤の配合割合が0.05

重量部以上であれば、十分な硬化促進効果を得ることができ、7.0重量部以下であれば、硬化後の色相が優れたものとなる。

[0028] 前記老化防止剤としては、特に制限されないが、例えば、フェノール系化合物、アミン系化合物、有機硫黄系化合物、ホスフィン系化合物等の従来公知のものを使用することができる。

前記変性剤としては、特に制限されないが、例えば、グリコール類、シリコーン類、アルコール類等の従来公知のものを使用することができる。

[0029] 前記界面活性剤としては、例えば、シリコーン系、アクリル系、フッ素系等の各種界面活性剤を使用でき、これらの中でも、シリコーン系が好ましい。これらの界面活性剤は、例えば、樹脂液を空気に接触させながら硬化させて樹脂シートを形成する際に、シート表面を平滑にするために添加される。

[0030] 前記ガラス繊維としては、長繊維、短繊維の何れのものを用いることができる。このガラス繊維は、樹脂硬化層に、樹脂硬化層内で短繊維が混在した状態、短繊維若しくは長繊維が不織布とされた状態、又はガラスクロス(織物)の状態の何れの状態が含まれていてもよい。但し、強度の面からガラスクロスの状態が好ましい。

前記ガラスクロスは、例えば、断面が円形や楕円形等で且つ断面最長径が3〜10 μm 程度の長繊維(フィラメント)を100〜800本程度撚り合わせたヤーンを、経糸及び緯糸として用い、これらの糸を交錯させて織成される。

織り方としては、平織、綾織、朱子織等が挙げられる。

前記ガラスクロスの厚さは、通常、最も厚い部分で、10〜500 μm 、好ましくは15〜350 μm である。

[0031] 前記ガラス繊維の材質としては、ソーダガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラスなどが用いられる。但し、ガラス中のアルカリ成分がTFT等に悪影響を及ぼす虞があることから、無アルカリガラスが好ましい。

[0032] 本発明に於いて、ガラス繊維の弾性率は、樹脂硬化物の25倍以上であることを要し、通常、500倍以下である。

また、弾性率の具体的な値としては、通常、5〜500 GPa、好ましくは、10〜200 GPaである。

斯かる範囲であれば、樹脂硬化層を十分に低熱膨張率で機械的強度に優れたものとすることができる。

尚、斯かる範囲のガラス繊維は、従来公知のガラス繊維の中から所望の弾性率のものを適宜選択することにより得ることができる。

[0033] 本発明に於いて、樹脂硬化層の具体的な形成方法としては、以下のような種々の方法を採用できる。

例えば、先ず、平板金型にガラスクロスを配置し、樹脂液をガラスクロス上に塗布した後、減圧条件とすることによって、ガラスクロスに樹脂液を含浸させ、加熱処理やUV照射を施すことによって樹脂液を硬化させ、ガラスクロスが埋設された樹脂硬化層を形成する方法を採用できる。

また、常圧条件下、含浸により樹脂液中にガラスクロスを浸漬させ、その状態で樹脂液を硬化させることにより、ガラスクロスが埋設された樹脂硬化層を形成する方法も採用できる。

更に、エンドレスベルトや基板上にガラスクロスを配置し、これに樹脂液を含浸させたり、塗布したりする方法も採用できる。尚、塗布等した樹脂液に対して、必要に応じて、例えば、加熱処理、光照射処理等の硬化処理を施してもよい。

[0034] 樹脂液の樹脂成分としてジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂を用いる場合、特に制限されないが、例えば、100〜200℃で10分〜5時間加熱処理するのが好ましい。

樹脂液の樹脂成分として、エポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂を、溶媒に分散又は溶解させてエポキシ樹脂液を調製し、これを使用してもよい。溶媒としては、特に制限されないが、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、酢酸エチル等を使用できる。尚、溶媒を含まない液状のエポキシ樹脂液や溶媒にエポキシ樹脂を溶解させたエポキシ樹脂液には、前述のような他の樹脂や各種添加剤を適宜添加してもよい。

[0035] 本発明に於いて、前記樹脂硬化層中の樹脂硬化物（樹脂硬化層中、ガラス繊維を除いた部分）の割合は、例えば、20〜80重量%であり、好ましくは25〜75重量%、より好ましくは30〜70重量%である。一方、ガラス繊維の割合は、例えば、20〜80

重量%、好ましくは25〜75重量%、より好ましくは30〜70重量%である。

斯かる割合の樹脂硬化層は、硬化前の樹脂液とガラス繊維との総重量中に於ける樹脂液の重量割合を上記範囲に調整することにより得ることができる。尚、樹脂液が溶媒を含む場合、樹脂液の重量には、溶媒の重量が含まれない。

[0036] 本発明に於いて、前記樹脂硬化層を構成する樹脂硬化物(ガラス繊維を含まない部分)の弾性率は、好ましくは、0.1〜1.3GPa、より好ましくは、0.2〜1.2GPaである。

斯かる弾性率であれば、ガラス繊維の弾性率の25分の1以下(即ち、樹脂硬化物の弾性率に対するガラス繊維の弾性率の比率が25以上)とし易く、樹脂液の硬化させる際の収縮、冷却収縮等によって生じる応力複屈折が低減される等により、例えば液晶表示装置に適用した場合、黒表示状態での斜め方向からの光洩れを極めて少ないものとすることができる。

[0037] 前記樹脂硬化物の弾性率をガラス繊維の25分の1で且つ所望の値(例えば0.1〜1.3GPa)とする方法としては、硬化前の樹脂液を架橋させる際に架橋密度を低く抑える方法や硬化前の樹脂液の一成分として可塑剤を添加する方法等が挙げられる。

架橋密度を低く抑える方法としては、硬化前の樹脂液の一成分として、反応希釈剤を添加する方法等が挙げられる。

更に、熱硬化により樹脂硬化物とする場合に於いては、硬化温度を下げる方法、加熱時間を短くする方法、硬化促進剤の量を少なくする方法等を単独又は組み合わせて採用することができる。

また、紫外線硬化、電子線硬化等により樹脂硬化物とする場合に於いては、開始剤や増感剤の濃度を低くする方法、照射する紫外線や電子線を少なくする方法等を単独又は組み合わせて採用することができる。

これらの方法に於いては、添加量、硬化温度又は照射時間等を適宜調整して、樹脂硬化物の弾性率を所望の値(例えば、0.1〜1.3GPa)とすることができる。

[0038] 本発明に於いて、樹脂硬化物とガラス繊維との平均屈折率の差の絶対値は、0〜0.01であることが好ましく、より好ましくは0〜0.008、特に好ましくは0〜0.006である。前記絶対値が0.01以下であれば、前記ガラスクロスと前記樹脂硬化物との界面

散乱を十分に抑制でき、樹脂シートのヘイズを小さくし、樹脂硬化層の本来持つ透明性を十分に維持できるからである。

尚、屈折率差は、例えば、樹脂液中の各成分の配合比を調整することにより調整する。

ここで、ガラス繊維及び樹脂硬化物の平均屈折率は、それぞれ、ガラス繊維のみのシート及び別途成形した樹脂硬化物のみのシートを用いて、アッペ屈折率測定機により、25℃、589nmの条件で測定することができる。

尚、平均屈折率とは、 n_x 、 n_y 、 n_z の平均値を意味する。 n_x 、 n_y 、 n_z は、それぞれ各シートにおけるX軸、Y軸、Z軸方向の屈折率を意味する。X軸方向とは、各シートの面内において最大の屈折率を示す軸方向を意味し、Y軸方向とは、面内において前記X軸に対して垂直な軸方向を意味し、Z軸方向とは、面に垂直な軸方向を意味する。

また、前記樹脂硬化物及びガラス繊維の平均屈折率としては、それぞれ0.01以下が好ましい。

前記樹脂硬化物の平均屈折率を0.01以下とする方法としては、例えば、樹脂液に配合する各種添加剤(例えば、硬化剤等)の配合量を調整する方法を挙げることができる。

[0039] 更に、前記樹脂硬化層は、その面内位相差が好ましくは2nm以下であり、より好ましくは0〜1nm、特に好ましくは0〜0.8nmである。

面内位相差が2nm以下であれば、液晶セル基板や有機EL装置基板等として使用した際に、画像表示装置のコントラスト、特に斜視方向におけるコントラストが一層向上し、優れた表示品位を示すものとなる。

[0040] 前記樹脂硬化層の厚み方向位相差は、好ましくは40nm以下であり、より好ましくは0〜20nmであり、特に好ましくは0〜10nmである。厚み方向位相差が40nm以下であれば、前述のように画像表示装置に使用した際に、斜視方向からの光漏れがより十分に抑制され、斜視方向におけるコントラストがより一層向上し、より優れた表示品位を示すものとなる。尚、厚み方向位相差を40nm以下、特に20nm以下に設定する場合、樹脂成分としては、前記式(4)または(5)に表されるエポキシ樹脂を使用する

ことが特に好ましい。

- [0041] 前記面内位相差($\Delta n d$)及び厚み方向位相差(R_{th})は、それぞれ下記式で表される。尚、下記式において n_x 、 n_y 、 n_z は、それぞれ樹脂硬化層におけるX軸、Y軸、Z軸方向の屈折率を示し、 d は樹脂硬化層の厚みを示す。ここで、前記X軸方向とは、樹脂硬化層の面内において最大の屈折率を示す軸方向を意味し、Y軸方向とは、前記面内において前記X軸に対して垂直な軸方向を意味し、Z軸方向とは、面に垂直な軸方向を意味する。

$$\Delta n d = (n_x - n_y) \cdot d$$

$$R_{th} = (n_x - n_z) \cdot d$$

- [0042] 前記樹脂硬化層は、その厚みは、特に制限されないが、例えば、20〜800 μm の範囲であることが好ましい。前記厚みが20 μm 以上であれば、十分な強度や剛性を維持でき、また、厚みが800 μm 以下であれば、例えば、薄型化や軽量化を十分に実現できるからである。前記厚みは、より好ましくは、30〜500 μm 、特に好ましくは50〜300 μm である。

- [0043] 本発明の光学用樹脂シートは、25℃から160℃に於ける線膨張係数が、 $3.00 \times 10^{-5} / ^\circ C$ 以下であることが好ましい。前記値以下であれば、本発明の樹脂シートを液晶セル基板として使用し、その表面にカラーフィルターや電極を形成する場合に、熱膨張が原因となる位置ズレ等を十分に抑制でき、カラーフィルター等の形成がより一層容易になる。また、前記線膨張係数は、より好ましくは $2.00 \times 10^{-5} / ^\circ C$ 以下、特に好ましくは $1.5 \times 10^{-5} / ^\circ C$ 以下である。

尚、線膨張係数は、被測定物について、JIS K-7197に規定されるTMA法によりTMA測定値を得て、これを下記式に代入することによって算出される。下記式において、 $\Delta L_s(T_1)$ および $\Delta L_s(T_2)$ は、測定時の温度 T_1 (°C)及び T_2 (°C)におけるTMA測定値(μm)をそれぞれ示し、 L_0 は、室温23℃における被測定物の長さ(mm)を示す。

$$\text{熱膨張係数} = [1/(L_0 \times 10^3)] \cdot [(\Delta L_s(T_2) - \Delta L_s(T_1))/(T_2 - T_1)]$$

- [0044] 本発明の光学用樹脂シートは、ヘイズ値が好ましくは10%以下であり、より好ましくは3%以下、特に好ましくは2%以下である。ヘイズ値は、JIS K 7136に基づいて

測定される。具体的には、市販のヘイズメーカー（例えば、商品名「HM-150」、村上色彩社製）を用いて測定される。

更に、前記樹脂シートは、光透過率が好ましくは88%以上であり、より好ましくは90%以上、特に好ましくは92%以上である。光透過率が88%以上であれば、例えば、液晶セル基板や有機EL装置基板等として使用し、各種画像表示装置を組み立てた場合に、文字や画像がより一層鮮明となり表示品位がより優れたものとなる。前記光透過率は、高速分光光度計を用いて波長550nmの全光線透過率を測定することによって求めることができる。

[0045] 本発明の光学用樹脂シートは、少なくとも一方の表面が平滑であることが好ましい。

表面が平滑であれば、例えば、液晶セル基板として使用する際に、該表面上への配向膜や透明電極等の形成がより一層容易となる。具体的には、前記表面の表面粗さ(Rt)が、例えば、2 μ m以下であることが好ましい。ここで「表面粗さ」とは、触針式表面粗さ測定器（例えば、商品名P-11;テンコール社製）により、長波長カットオフ800 μ m、短波長カットオフ250 μ m、評価長さ10mmの条件で測定した、最大値と最小値との差を示す。

[0046] 本発明の光学用樹脂シートは、ガラス繊維を含む樹脂硬化層に加えて、さらに、ハードコート層やガスバリア層の少なくとも一方を含む積層体であることが好ましい。特に、図2に示すように、ハードコート層4とガスバリア層3との両方を含み、ハードコート層4が最外層として積層された積層体であることが好ましい。ハードコート層が最外層として積層されていれば、例えば、シートの耐擦傷性、耐衝撃性、耐薬品性等を向上できる。また、液晶表示装置の各種画像表示装置に於いては、水分や酸素が液晶セル基板を透過して液晶セル内に侵入すると、液晶の変質や気泡が発生し、これによって外観不良や導電膜パターンの断線等が発生しうるが、前記ガスバリア層が積層されていれば、例えば水分や酸素等のガス透過が防止される。尚、ハードコート層やガスバリア層は、それぞれいずれか一方の面に積層されていてもよいし、両面に積層されていてもよい。

[0047] 前記光学用樹脂シートとして、ハードコート層を含む積層体を製造するには、例えば、平板金型、ステンレス製エンドレスベルト等の基材上にハードコート層を形成して

から、該ハードコート層上にガラスクロスを配置し、前述と同様にして樹脂硬化層を形成して積層体とし、該積層体を、基材から剥離すればよい。また、基材上に、流延法や塗工法等によってハードコート層を形成してから、該ハードコート層とガラスクロスの埋設された樹脂硬化層とを貼り合わせてもよい。

[0048] 前記ハードコート層の形成方法としては、特に制限されず、ハードコート層の形成材料を溶媒に混合して塗工液を調製し、基材上に塗布して、これを乾燥により硬化させる方法が挙げられる。尚、必要に応じて、加熱処理、光照射処理等の硬化処理を行ってもよい。基材上に塗工する方法としては、特に制限されず、例えば、ロールコート法、スピンコート法、ワイヤバーコート法、ディップコート法、エクストルージョン法、カーテンコート法、スプレーコート法等の従来公知の方法を採用できる。

[0049] 前記ハードコート層の形成材料としては、特に制限されないが、例えば、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアルコールやエチレン・ビニルアルコール共重合体等のポリビニルアルコール系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂等が挙げられる。また、例えば、ポリアリレート系樹脂、スルホン系樹脂、アミド系樹脂、イミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ビニルピロリドン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリロニトリル系樹脂等も使用できる。これらの中でもウレタン系樹脂が好ましく、より好ましくはウレタンアクリレートである。尚、これらの樹脂は、1種類を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0050] 前記ハードコート層の厚みは、特に制限されないが、通常、0.1〜50 μm のあり、好ましくは0.5〜8 μm であり、より好ましくは2〜5 μm である。

ハードコート層は、通常、基材上に形成されるが、斯かる範囲の厚みであれば、基材から剥離し易く、更に、剥離によるヒビ割れ発生を防止できる。

[0051] 光学用樹脂シートとして、ハードコート層に加えて、更に、ガスバリア層を含む積層体を製造するには、例えば、前述のように形成したハードコート層上に、ガスバリア層を形成してから、さらに前述と同様にして、ガラスクロスの埋設された樹脂硬化層を形成すればよい。尚、ガスバリア層の形成方法としては、特に制限されず、従来公知の

方法を適宜採用すればよい。

前記ガスバリア層としては、例えば、有機ガスバリア層と無機ガスバリア層とが挙げられる。有機ガスバリア層の形成材料としては、特に制限されないが、例えば、ポリビニルアルコール及びその部分ケン化物、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のビニルアルコール系ポリマー、ポリアクリロニトリルやポリ塩化ビニリデン等の酸素透過が小さい材料等が使用でき、これらの中でも高ガスバリア性の点からビニルアルコール系ポリマーが特に好ましい。

[0052] 前記有機ガスバリア層の厚みは、例えば、透明性、着色防止、ガスバリア性等の機能性、薄型化、得られる樹脂シートのフレキシビリティ等の点から、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $2\sim 10\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $3\sim 5\mu\text{m}$ の範囲である。前記厚みが $10\mu\text{m}$ 以下であれば、樹脂シートにおいて、より一層低い黄色度指数(YI値)を維持でき、 $2\mu\text{m}$ 以上であれば、十分なガスバリア機能が維持される。

[0053] 一方、無機ガスバリア層の形成材料としては、例えば、珪素酸化物、マグネシウム酸化物、アルミニウム酸化物、亜鉛酸化物等の透明材料が使用でき、この中でも、例えば、ガスバリア性や基材層への密着性に優れること等から、珪素酸化物や珪素窒化物が好ましい。

[0054] 前記珪素酸化物としては、例えば、珪素原子数に対する酸素原子数の割合が、 $1.5\sim 2.0$ であるものが好ましい。このような割合であれば、例えば、前記無機ガスバリア層のガスバリア性、透明性、表面平坦性、屈曲性、膜応力、コスト等が、より一層優れたものとなる。

前記珪素窒化物としては、例えば、珪素原子数(Si)に対する窒素原子数(N)の割合(Si:N)が $1:1\sim 3:4$ であるものが好ましい。

[0055] 前記無機ガスバリア層の厚みは、特に制限されないが、例えば、 $5\sim 200\text{nm}$ の範囲であることが好ましい。前記厚みが 5nm 以上であれば、例えば、より一層優れたガスバリア性が得られ、前記厚みが 200nm 以下であれば、透明性、屈曲性、膜応力、コストの点にも優れたものとなる。

[0056] 本発明の光学用樹脂シートが積層体の場合、その厚みは各層の積層数によって異

なるが、樹脂シートの厚みは、例えば、20ー800 μm であることが好ましく、より好ましくは30ー500 μm 、特に好ましくは50ー300 μm である。尚、斯かる光学用樹脂シートには、ガラス繊維が含まれてなる樹脂硬化層が1層のみ含まれていても良く、2層以上含まれていてもよい。

[0057] 本発明の光学用樹脂シートは、各種の用途に用いることができ、例えば、液晶表示装置、EL表示装置、太陽電池等の基板として用いることができる。

[0058] 例えば、液晶表示装置は、一般に、視認側及び非視認側の双方に於いて、液晶を保持する液用セル基板と該液晶セル基板に積層された偏光板と反射板又はバックライト等とを備えて構成されているが、本発明の光学用樹脂シートは、斯かる液晶表示装置に於ける視認側又は非視認側の液晶セル基板として使用することができる。また、前記EL表示装置は、一般に、透明基板(ELディスプレイ用基板)と該透明基板の裏面側の透明電極と、発光体(有機エレクトロルミネッセンス発光体)を含む有機発光層と金属電極とが順に積層されて構成されているが、本発明の光学用樹脂シートは、斯かるEL表示装置に於ける透明基板として使用することができる。

実施例

[0059] 実施例1

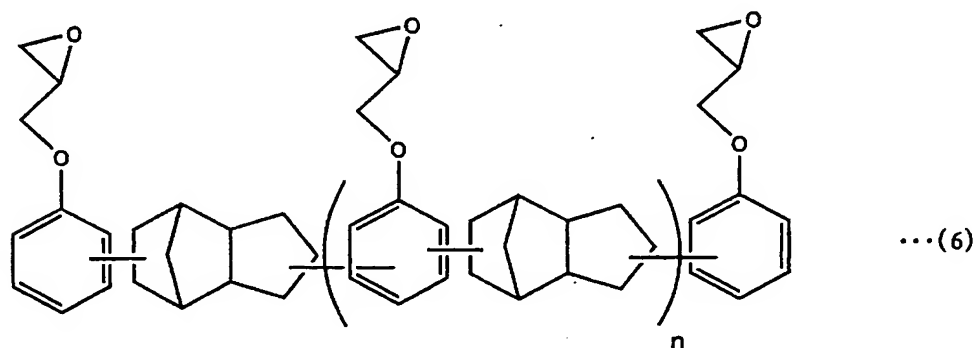
樹脂成分として、前記化学式(2)で示される3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート50部(重量部、以下同じ)及び前記化学式(6)で示されるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(エポキシ当量190)50部、硬化剤として、下記化学式(7)で示される無水メチルナジック酸108部、硬化促進剤として、下記化学式(8)で示されるテトラ-n-ブチルホスホニウム o , o -ジエチルホスホジチオエート0. 95部を攪拌混合し、エポキシ樹脂組成物(樹脂液)を調製した。

次に、ガラスクロス(商品名「WLT116F」、日東紡社製)に、上記エポキシ樹脂組成物を含浸させ、減圧下(200Pa)、10分間放置した。

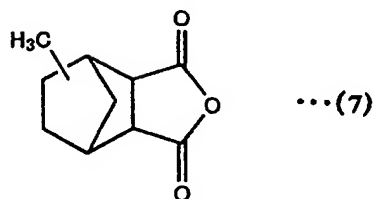
次に、下記化学式(9)で示されるウレタンアクリレート17部、光開始剤(商品名「イルガキュア184」、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)5部をトルエン100部に溶解した塗工液をガラス板上にワイヤーバーコート法にて塗布し、風乾した後、UV硬化装

置を用いて硬化させた。硬化条件は、高圧水銀ランプを使用し、 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、1分とした。これによって、膜厚 $2\mu\text{m}$ のハードコート層を形成した。続いて、その上に、前記のエポキシ樹脂組成物を含浸させたガラスクロスを貼り合わせ、これを 120°C で1時間加熱してエポキシ樹脂組成物を硬化させて樹脂硬化層を形成した後、ガラス板から剥離して厚み $100\mu\text{m}$ の光学用樹脂シートを得た。

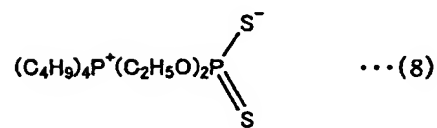
[0060] [化6]



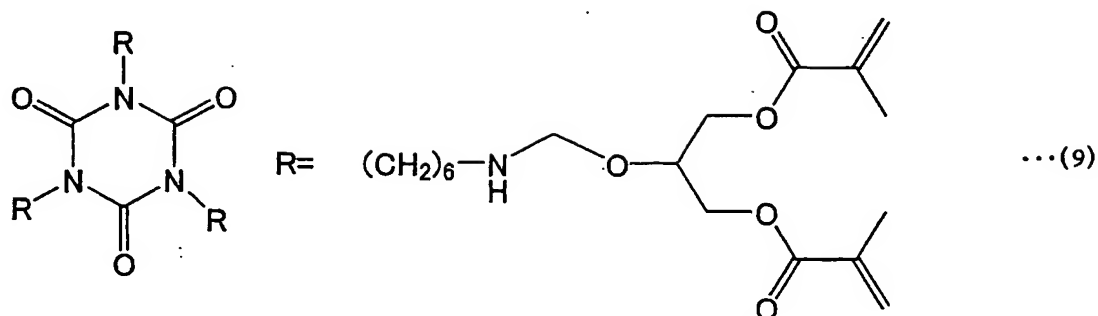
[0061] [化7]



[0062] [化8]



[0063] [化9]

[0064] 実施例2

エポキシ樹脂組成物を硬化させるべく、125℃で1時間加熱した以外は、実施例1と同様にして、光学用樹脂シートを得た。

[0065] 実施例3

エポキシ樹脂組成物を硬化させるべく、130℃で1時間加熱した以外は、実施例1と同様にして、光学用樹脂シートを得た。

[0066] 比較例1

エポキシ樹脂組成物を硬化させるべく、140℃で1時間加熱した以外は、実施例1と同様にして、光学用樹脂シートを得た。

[0067] 比較例2

エポキシ樹脂組成物を硬化させるべく、150℃で1時間加熱した以外は、実施例1と同様にして、光学用樹脂シートを得た。

[0068] 試験例1

実施例1～3及び比較例1、2のエポキシ樹脂組成物を、それぞれ対応する実施例1～3および比較例1、2の硬化条件で厚さ0.4mmのシート状に成形硬化させ、粘性弾性スペクトロメータ(レオメトリック社、ARES)で25℃における貯蔵弾性率を測定した。同様にガラス繊維の25℃における貯蔵弾性率を測定し、エポキシ硬化物の弾性率に対するガラス繊維の弾性率の比率を算出した。

それぞれ結果を表1に示す。

試験例2

各光学用樹脂シートの一方の面に、ガラスクロスの緯糸とのなす角度が0度となるように偏光板を貼り合わせ、他方の面に、偏光板の吸収軸が互いに直交するように別の偏光板を張り合わせたものを試験片とし、試験片の一方の面より拡散光を入射し、他方の面から目視で格子状の光洩れの有無を確認した。

目視は、試験片の法線方向（正面）及び法線から45度傾斜した方向（傾斜）から行った。

それぞれ結果を表1に示す。

[0069] [表1]

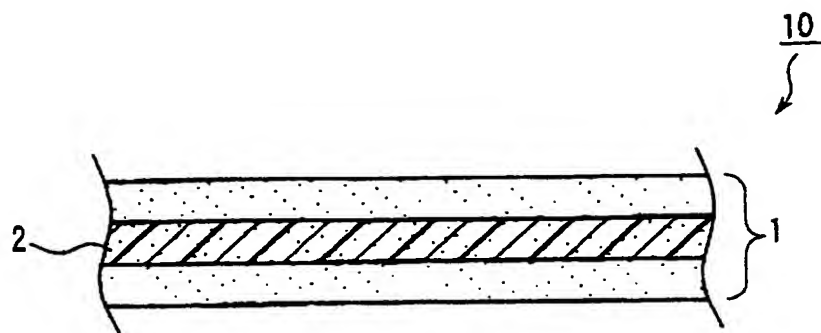
| | エポキシ硬化条件 | 弾性率 | | | 格子状光漏れ | |
|-------|-------------|---------------|-------------|--------------|--------|----|
| | | エポキシ硬化物 (GPa) | ガラス繊維 (GPa) | ガラス繊維 / エポキシ | 正面 | 傾斜 |
| 実施例 1 | 120°C × 1 h | 0.4 | 27.4 | 68.5 | 無 | 無 |
| 実施例 2 | 125°C × 1 h | 0.7 | 27.4 | 39.1 | 無 | 無 |
| 実施例 3 | 130°C × 1 h | 1.0 | 27.4 | 27.4 | 無 | 無 |
| 比較例 1 | 140°C × 1 h | 1.4 | 27.4 | 19.6 | 無 | 有 |
| 比較例 2 | 150°C × 1 h | 1.8 | 27.4 | 15.2 | 無 | 有 |

[0070] 表1から明らかなように、実施例1〜3の光学用樹脂シートを用いた試験片は、正面及び傾斜の何れの方法からの目視に於いても、格子状の光洩れは確認されなかった。従って、表示品位を良好なものとしうることが認められた。一方、比較例1、2の光学用樹脂シートを用いた試験片は、傾斜の方法からの目視に於いて、格子状の光洩れが確認された。

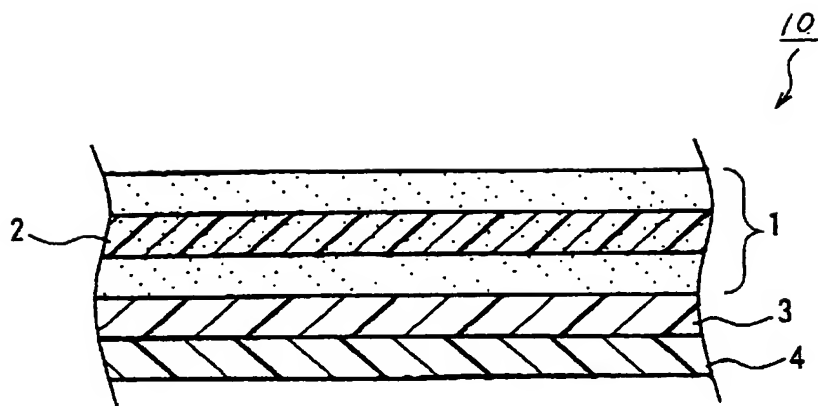
請求の範囲

- [1] ガラス繊維を含む樹脂硬化層を備え、該樹脂硬化層を構成する樹脂硬化物の弾性率に対するガラス繊維の弾性率の比率が25以上とされていることを特徴とする光学用樹脂シート。
- [2] 前記ガラス繊維は、ガラスクロス状態で前記樹脂硬化層に含まれてなる請求項1記載の光学用樹脂シート。
- [3] 更に、ハードコート層を備えている請求項1又は2記載の光学用樹脂シート。
- [4] 更に、ガスバリア層を備えている請求項1乃至3の何れかに記載の光学用樹脂シート。
- [5] 請求項1乃至4の何れかに記載の光学用樹脂シートを含む液晶セル基板。
- [6] 請求項5記載の液晶セル基板を含む液晶表示装置。
- [7] 請求項1乃至4の何れかに記載の光学用樹脂シートを含む画像表示装置用基板。
- [8] 請求項7記載の画像表示装置用基板を含む画像表示装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08J5/04, C08L101/00, C08K7/14, G02F1/1333, G09F9/30//
C08L101:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08J5/04, C08L101/00, C08K7/14, G02F1/1333, G09F9/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 2003-033991 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 04 February, 2003 (04.02.03), Claims; page 4, Par. No. [0011]; page 6, Par. No. [0015] (Family: none) | 1-8 |
| Y | JP 2002-365624 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 December, 2002 (18.12.02), Claims; page 2, Par. Nos. [0004], [0006] (Family: none) | 1-8 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 October, 2004 (20.10.04)

Date of mailing of the international search report
09 November, 2004 (09.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012538

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 05-200888 A (Exxon Research & Engineering Co.), 10 August, 1993 (10.08.93), Claims; page 12; table 1 & EP 532288 A2 Page 11; table 1 & CA 2076616 A & DE 69223013 E & US 5814403 A | 1-8 |
| A | JP 08-327987 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 13 December, 1996 (13.12.96), Claims & US 5781264 A | 1-8 |
| A | JP 2003-122269 A (Hitachi, Ltd.), 25 April, 2003 (25.04.03), Claims; page 13, Par. No. [0138] & US 2003/0077453 A1 Page 7, Par. No. [0174] & CN 1412610 A & KR 2003032832 A | 1-8 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J5/04 C08L101/00 C08K7/14 G02F1/1333 G09F9/30
// C08L101:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J5/04 C08L101/00 C08K7/14 G02F1/1333 G09F9/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1926-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2004年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2004年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2004年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | JP 2003-033991 A (住友ベークライト株式会社) 2003.02.04, 特許請求の範囲, 第4頁【0011】, 第6頁【0015】 (ファミリーなし) | 1-8 |
| Y | JP 2002-365624 A (松下電器産業株式会社) 2002.12.18, 特許請求の範囲, 第2頁【0004】, 【0006】 (ファミリーなし) | 1-8 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.10.2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP 05-200888 A (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー) 1993. 08. 10, 特許請求の範囲, 第12頁表1&EP 532288 A2, 第11頁表1&CA 2076616 A&DE 69223013 E&US 5814403 A | 1-8 |
| A | JP 08-327987 A (新神戸電機株式会社) 1996. 12. 13, 特許請求の範囲&US 5781264 A | 1-8 |
| A | JP 2003-122269 A (株式会社日立製作所) 2003. 04. 25, 特許請求の範囲, 第13頁【0138】&US 2003/0077453 A1, 第7頁【0174】&CN 1412610 A&KR 2003032832 A | 1-8 |